Aus der Abteilung für Zahn- und Kieferersatz
(Vorstand: Prof. Dr. Falck)
der Klinik für Zahn- Mund- und Kieferkrankheiten
(Direktor: Prof. Dr. Kranz)
der Universität München.

Über das elektrochemische Verhalten der Metalle im Mund.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde

an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Franz Klein
Zahnarzt
aus Merzig/Saar

München 1939

Rudolph Müller & Steinicke, München.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen Medizinischen Fakultät
der Bayerischen-Ludwig-Maximilians-Universität zu München.

Tag der mündlichen Prüfung:

12. Juni 1939.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern gewidmet

Disposition.

1) Geschichtliches.

2) Entstehung von galvanischen Strömen.

3) Das Auftreten von galvanischen Strömen im Mund.

   a) Allgemeines.

   b) Die Methoden der Potential-Messungen.

   c) Meßergebnisse.

   d) Eigene Messungen.

Über das elektochemische Verhalten der Metalle im Mund und dessen Auswirkungen.

1) Geschichtliches.

Aus den vielen Arbeiten, die sich bisher mit dem großen Gebiet der Anwendung von Metallen zu Füllungs- und Prothesenzwecken befaßt haben, ergibt sich, daß man erst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts daran ging, das Auftreten von galvanischen Strömen in der Mundhöhle, hervorgerufen durch Metallfüllungen, näher zu untersuchen. Im Jahr 1855 war es Hill, der zum ersten Mal Versuche anstellte. Es folgten dann 1867 Hartung und 1879 Flägg. Letzterer versuchte den Beweis zu erbringen, daß in erster Linie das Dentin durch Goldfüllungen geschädigt würde, und zwar dann, wenn ein Potential gegenüber einer anderen Metallfüllung vorhanden sei.

Bei den neuerdings als Austauschstoffe für Gold verwandten weißen Edelmetall-Legierungen galt es den Beweis zu liefern, daß sie dem Gold in keiner Weise nachstanden; hier wurden dann auch mit an erster Stelle Versuche und Messungen hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens durchgeführt, die zu sehr beachtlichen Resultaten führten. Teils waren es berufene Fachleute an den Instituten deutscher Universitäten, teils aber auch Mitarbeiter der Herstellerfirmen; ich erinnere an Firmen wie: Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt („Degussa"), Frankfurt a. Main, W. C. Heraeus G. m. b. H., Hanau, Krupp-Essen, Abteilung „Wipla". Die Forschungsergebnisse gewähren uns ein ziemlich umfassendes Bild, sodaß wir uns vom Standpunkt des Zahnarztes aus betrachtet an bestimmte Verarbeitungsmethoden halten müssen, um Mißerfolge bezüglich elektrolytischer Wirkungen hintanzuhalten.

2) Die Entstehung von galvanischen Strömen.

Der bekannte Versuch von Galvani (1789), bei dem ein an einem Kupferdraht aufgehängter Froschschenkel bei Berührung mit dem Eisengitter zum Zucken gebracht wurde, stellte die erste beobachtete galvanische Stromerzeugung dar. Ohne

weiter auf diesen Versuch einzugehen, wollen wir uns kurz die Vorgänge vor Augen führen, die in einem einfachen galvanischen Element sich abspielen.

Taucht man z. B. einen Zn-Stab in Wasser, so kann man feststellen, daß er negativ elektrisch geworden ist. Man hat dafür folgende Erklärung: das Zn hat infolge seines Lösungsdruckes das Bestreben, sich im Wasser aufzulösen, d. h. es treten kleinste, positiv geladene Teilchen (Ionen) in die Flüssigkeit, das Wasser wird also positiv elektrisch, während das Zn infolge des Verlustes negativ geladen erscheint. Die Ionen-Dissoziation kann solange vonstatten gehen, bis das Gleichgewicht hergestellt ist, und das dauert in der Regel sehr kurze Zeit. Die positiv geladene Flüssigkeit und das negativ geladene Metall ziehen sich gegenseitig an, und der Uebergang weiterer Ionen in die Flüssigkeit wird gehemmt. Trotzdem aber besteht vor der Abspaltung allerkleinster, fast unwägbarer Metallmengen zunächst ein Spannungsunterschied. Nehmen wir an Stelle des Wassers eine Lösung des betreffenden Metallsalzes, so haben wir die Wechselbeziehung zwischen dem schon erwähnten Lösungsdruck und dem osmotischen Druck der Flüssigkeit in Rechnung zu ziehen. Man muß vorausschicken, daß die unedlen Metalle wie Zink, Eisen, Kadmium einen größeren Lösungsdruck besitzen als die edlen (Gold, Platin, Silber), daher auch die Bezeichnung Edel- und Nichtedelmetalle. Betrachten wir noch einmal den dieses Mal in Zn SO_4 eingetauchten Zn-Stab. Die Zn SO_4-Lösung besitzt je nach ihrer Konzentration einen höheren oder niedrigeren osmotischen Druck, der dem Lösungsdruck entgegenwirkt, jedoch bleibt der letztere immer noch größer, als wenn wir Wasser nehmen, d. h. es gehen über eine bestimmte Zeit Zn-Ionen in die Flüssigkeit.

Wir haben oben festgestellt, daß die edlen Metalle einen geringen Lösungsdruck besitzen; daraus ergibt sich, daß, wenn wir einen Cu-Stab in Cu-SO_4-Lösung eintauchen, der osmotische Druck den Lösungsdruck überwindet und sich an dem Metall Cu-Ionen aus der Lösung niederschlagen, der Cu-Stab sich also positiv und die Flüssigkeit negativ elektrisch erweist. Kombinieren wir nun die beiden Ergebnisse und stellen wir einen entsprechenden Versuch an, indem wir einen Zn-Stab in verdünnte Zn SO_4-Lösung und einen Cu-Stab in konzentrierte Cu SO_4Lösung stellen, und zwar in ein Glasgefäß, das durch eine poröse Tonwand getrennt wird, so tritt, wenn wir beide Stäbe mit einem Draht verbinden, ein Ausgleich der beiden entgegengesetzten Ladungen ein. Das Zink sendet wieder neue Ionen in die Lösung und das Kupfer erhält Ionen aus

der Lösung. Das Ergebnis: durch das vorhandene Potential und die metallische Verbindung tritt ein Stromfluß ein.

An dieser Stelle muß auch auf den Begriff Polarisationsstrom eingegangen werden. Zwei Elektroden werden durch einen hineingeschickten Strom so verändert, daß sie, nachdem der Strom abgeschaltet ist, polarisiert sind, d. h. wenn man ihre Pole mit dem Galvanometer in Verbindung bringt, zeigt sich ein Ausschlag. Es ist nun gleichgültig, ob ein Strom von einer außerhalb gelegenen Stromquelle hineingeschickt wird oder ob er im Element selbst entstanden auf die Elektroden polarisierend wirkt. Es ergibt sich daraus, daß wir auch in unserem Zink-Kupfer-Element einen Polarisationsstrom vorfinden, der, was für die zu besprechenden Messungen an Metallen im Mund wesentlich ist, dem primär entstandenen Strom entgegengesetzt ist, oder anders ausgedrückt, der primäre Strom wird geschwächt. Nach dem Ohmschen Gesetz haben wir dann folgende Formel:

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{EMK d. Elementes minus EMK d. Polarisation}}{\text{Gesamtwiderstand}}$$

(EMK = Elektromotorische Kraft)

Zur Ergänzung der obigen Ausführungen soll hier auch noch die Spannungsreihe nach Nernst angeführt werden. Die Zahlen bedeuten die Größe des Potentials bezogen auf die Wasserstoff-Elektrode. Das in der Tabelle vorhergehende Metall fällt das folgende aus seiner Lösung aus. Jedes nachstehende Metall ist dem vorstehenden gegenüber positiv elektrisch. Z. B. Zn fällt Silber aus Ag NO_3 aus.

Tabelle nach Nernst:

Magnesium	—	1,55	
Aluminium	—	1,34	
Mangan	—	1,0	
Zink	—	0,76	
Eisen	—	0,43	
Kadmium	—	0,40	
Kobalt	—	0,29	
Nickel	—	0,22	
Blei	—	0,12	
Zinn	—	0,10	
H	±	0,00	
Antimon		0,05	
Kupfer		0,34··,	0,52·
Quecksilber		0,86	
Silber		0,80	
Gold		1,3···,	1,5·

3) Das Auftreten von galvanischen Strömen im Mund.

a) Allgemeines.

Wenn wir davon ausgehen, daß jedes Metall, das in eine Flüssigkeit eingetaucht, dem Elektrolyten gegenüber ein geringes Potential besitzt, das aber nach kurzer Zeit auf den Nullpunkt zurücksinkt, so kann man sofort einsehen, daß die Mundhöhle, in der sich metallische Füllungen befinden, ein günstiges Aktionsfeld für derartige Erscheinungen abgibt, da der Speichel je nach seiner Konzentration an Salzen und je nach seiner PH-Konzentration ein einmal mehr oder weniger guter Elektrolyt sein kann. Berücksichtigen wir außerdem noch den Umstand, daß wir oft bei denselben Patienten Füllungen verschiedener Metalle bezw. Metall-Legierungen, wie Gold, Amalgan, Stahl (Prothesen), Zinn und heute in großem Maße die weißen Edelmetall-Legierungen vorfinden, so ergibt sich daraus, daß hier Ströme auftreten müssen, über deren Stärke und Auswirkung im folgenden berichtet werden soll. Hierzu ist allerdings Bedingung, daß die Füllungen in metallischer Verbindung miteinander stehen (Kontaktpunkt).

Maßgebend für die elektrochemischen Vorgänge, in erster Linie für die Größe des Potentials der einzelnen Metalle ist die Einordnung derselben in die Spannungsreihe. Wir wissen, daß die edlen Metalle, wie wir sie vorzüglich für unsere Arbeiten verwenden, einen geringen Lösungsdruck besitzen. Da wir im Speichel keinen hochkonzentrierten Elektrolyten vor uns haben, müssen wir annehmen ,daß keine Auflösung des Metalls eintritt. Es kommt aber noch ein wesentlicher Faktor dazu. Reine Metalle werden aus vielen wichtigen Gründen, die hier nicht näher angeführt zu werden brauchen, in der Zahnheilkunde fast überhaupt nicht verwandt.

Aus der Metallkunde wie aus der Praxis wissen wir, daß die Güte einer von uns verwendeten Legierung darin besteht, daß das Metallgefüge aus homogenen Mischkristallen zusammengesetzt ist, die Bedingung hierfür ist, daß die Diffusion oder der Konzentrationsausgleich aus der flüssigen in die feste Phase langsam vonstatten geht. Ich füge hier die Definition nach Falck an: „Demnach verstehen wir unter einem homogenen Mischkristall einen solchen, der infolge genügender Diffusionsmöglichkeit an allen Stellen das prozentuale Mischungsverhältnis der Ausgangskomponenten besitzt und im Schliffbild eine einheitliche, gleichmäßige und gleichartige Struktur zeigt."

Uns interessiert die Homogenität der Edelmetall-Legierungen deshalb, weil wir bei ihrem Vorhandensein ein ganz geringes Potential feststellen können, andererseits bei inhomogener Kristallstruktur auf recht unliebsame Folgeerscheinungen stoßen. Wenn man berücksichtigt, daß hier Schichtkristalle mit ungemischten Zonen vorliegen, also die eine Komponente der Legierung neben der andern in demselben Kristall besteht, so sind dadurch eine Reihe von kleinsten elektrischen Elementen oder wie man sich ausdrückt, „kurzgeschlossene Elemente" gegeben, deren Wirkung sich addiert. Wir sehen daraus, daß aus diesem Grunde nicht nur die Wahl des Werkstoffes wichtig ist, sondern auch für seine gewissenhafte Verarbeitung Sorge zu tragen ist, wenn nachher nicht Verfärbung oder sogar Zellschädigungen durch Einverleibung ausgefällter Metallpartikeln eintreten sollen. Durch eine nachträgliche Warmbehandlung (man nennt dies homogenisieren) können wir erreichen, daß der Konzentrationsausgleich doch noch zustande kommt.

An dieser Stelle muß auch die Politur der Metalle in Beziehung zum elektrochemischen Verhalten erwähnt werden. „Eine gute Politur ist nicht nur eine Sache des schönen Aussehens, sondern unter anderem der beste Schutz gegen Verfärbungen, denn Polieren bedeutet Materialverdichtung, also Steigerung der Haltbarkeit", sagt Falck.

Speziell für dieses Gebiet muß außerdem noch die Forderung gestellt werden, daß möglichst alle mit dem Speichel in Berührung kommenden Teile poliert sind. Bei Kronen und Gußfüllungen wird dies keine Schwierigkeit bedeuten, vorausgesetzt, daß die Fissuren nicht zu tief ausgearbeitet wurden, dagegen können bei größeren Brückenarbeiten, bei denen auch Facetten verwendet werden, und der Uebergang von Rückenplatten zu den Zwischengliedern nicht hinreichend ausmodelliert ist, kleine, für die Bürsten unzugängliche Winkel entstehen, wo dann keine Politur vorhanden ist. Hier treten Potentiale auf in der Form, daß das polierte Metall gegenüber dem unpolierten eine Spannungsdifferenz besitzt. In der „Zeitschrift für anorganische Chemie" 1925 sind derartige Fälle von Tamann und Dahl angeführt.

Bis jetzt haben wir den Speichel unberücksichtigt gelassen. Als der für unsere Betrachtungen in Frage kommende Elektrolyt müssen wir näher auf ihn eingehen.

Nach Jakobowitsch ist folgende mittlere Speichelanalyse aufgestellt worden:

Wasser	995,16
Fester Rückstand	4,88
Ptyalin und Albumin	2,90
Rhodankalium	0,07
Chlornatrium und Chlorkalium .	0,84
Phosphorsaures Natron . . .	0,94
Calcium und Magnesium . . .	0,04

Wichtiger für unsere Betrachtungen ist der pH-Wert, die Wasserstoff-Ionen-Konzentration des Speichels, d. h. die Frage nach der sauren oder alkalischen Reaktion. Die Angaben darüber sind zum Teil widersprechend; mehrere Autoren sind der Ansicht, daß der Speichel schwach alkalisch reagiere. Nach Bethe haben wir Werte zwischen pH = 5,25 — pH = 7,86. Grube und Nann haben genaue Messungen nach der Methode von Schmitt ausgeführt. Bei einer Temperatur von 18—20° C haben sie gefunden, daß die höchsten pH-Werte um die Zeit nach dem Mittagessen bestehen, nämlich pH = 7,35, der niedrigste gemessene Wert war pH = 6,73. Die Aenderung der pH-Werte, wie sie also im Laufe des Tages auftritt, bedingt gleichzeitig auch eine Aenderung des Potentials, denn wir haben ja bei der Entstehung von galvanischen Strömen gesehen, daß die Ionen-Konzentration in Beziehung zum osmotischen Druck steht und dieser wiederum der Ionendissoziation entgegenwirkt; wir werden also bei Messungen im Mund dauernd andere Potentialwerte finden. Bei Versuchen mit Mundspeichel, dessen pH-Wert festliegt, müssen wir ebenfalls mit Aenderungen in den Meßergebnissen rechnen, da sich der Speichel an der Luft bald zersetzt, auch dann, wenn wir unsere Versuche im Brutschrank ausführen.

b) Die Methoden der Potential-Messungen.

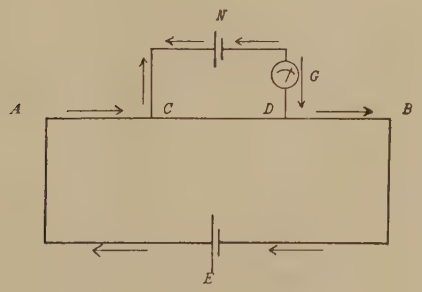
Wenn wir auf Grund von Messungen Vergleiche ziehen wollen, so müssen wir allgemein von konstanten Größen ausgehen, die wir dann in Zusammenhang mit unseren zu prüfenden Stoffen bringen. Von diesen Grundsätzen ausgehend, nimmt man als Maßeinheit für die Potentialdifferenz das Millivolt (m V). Als Elektrolyten, der für die Versuche konstant sein muß, kann man angesäuertes Wasser benutzen. Zu den Versuchen, die wir in der Literatur vorfinden, wurde zum Teil 0,5—1,0 %ige Milchsäurelösung verwendet. Schoenbeck gibt eine 0,9 %ige physiologische Na Cl-Lösung an. Die von der „Zämpa" anerkannte Prüflösung, die zwar für den

Nachweis der chemischen Beständigkeit eines Metalles angegeben ist, wäre auch hier zu gebrauchen. Die Zusammensetzung ist folgende:

1%ige Milchsäurelösung + 0,25 % Na Cl.

Schafmeister und Gotta nahmen für ihre Versuche frischen alkalischen Speichel. Sie wollten Verhältnisse schaffen, die denen in der Mundhöhle weitgehendst ähneln, sie wandten auch nicht das Prinzip der „stromlosen" Messung an, das ich im Folgenden erklären will, sondern lasen mit Hilfe des Millivoltmeters den Arbeitsstrom ab. Wie das Zustandekommen des Polarisationsstromes zu erklären ist, habe ich im 3. Punkt dieser Arbeit auseinandergesetzt. Angenommen wir tauchen eine Silber-Elektrode in 1%ige Milchsäurelösung und stellen eine andere Elektrode gegenüber; ob diese nun aus Feingold besteht oder ob es eine n-Kalomel-Elektrode ist, wie Schoenbeck sie verwendet, ist hier unwichtig. Legen wir dann ein Millivoltmeter mit bestimmtem inneren Widerstand an, so erhalten wir einen Ausschlag, der aber nach einigen Sekunden schon wieder auf Bruchteile des Ausgangswertes herabgesunken ist. Dieses Absinken ist auf das Entstehen eines Polarisationsstromes zurückzuführen, der ja dem primären Strom entgegenwirkt. Man kann also auf diese Weise das absolute Potential nicht messen. Wir verstehen unter dem oben erwähnten Begriff Arbeitsstrom diejenige Potentialdifferenz, die sich nach Auswirkung von Aenderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration, primärer Potentialdifferenz des Elementes und Polarisationsstrom ergibt.

Abbildung 1



Kompensationsschaltung

Mit dem Millivoltmesser haben wir also den Arbeitsstrom gemessen.

Wollen wir das absolute Potential messen, müssen wir den Polarisationsstrom isolieren oder anders ausgedrückt, den vom Element gelieferten Strom kompensieren, wir müssen „stromlos" messen.

Von den Gesetzen der Stromverzweigung ausgehend, die wiederum auf dem Ohmschen Gesetz basieren, kommen wir zur Kompensationsschaltung. In Abb. 1 ist sie schematisch dargestellt. Es handelt sich darum, daß zwei Stromkreise vorhanden sind; in dem einen, zu dem das Element E gehört, können wir an dessen Stelle die zu messende Stromquelle legen. In dem anderen Stromkreis befindet sich das Normal-Element N, es ist meistens ein Weston-Element mit der Spannung 1,0183 Volt. In dem Stromkreis C N D ist ein Galvanoskop zwischengeschaltet. Bei D ist ein Schleifkontakt angebracht, der auf A B verschoben werden kann. Der Widerstand dieses Stückes ist bekannt. Da der Strom im Stromkreis C N D entgegengesetzt verläuft, wie im Stromkreis E A C D B, können wir durch entsprechende Verschiebung des Schleifkontaktes einen Punkt erreichen, bei dem das Galvanoskop stromlos ist, d. h. die Spannungsdifferenz zwischen den Punkten C und D ist gerade gleich der elektromotorischen Kraft des Normal-Elementes, also gleich 1,0183 Volt. Der Widerstand von C D ist bekannt (in Ohm). Daraus folgert, daß nach dem Ohmschen Gesetz:

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{Stromspannung}}{\text{Widerstand}}$$

$$\text{die Ampere-Größe in C D} = \frac{1{,}0183}{\text{Widerstand von C D}}$$

ist. Die in der Strecke C D herrschende Stromstärke ist auch in den ganzen Kreis E A C D B, da der Nebenstromkreis stromlos gemacht wurde. In der Praxis gestaltet man die Strecke A B als Kurbelwiderstand, der von Windung zu Windung einen bestimmten Ohmwert hat, der dem Stück C D in der Schaltung entspricht. Für die eigentliche Messung haben wir nun einen konstanten Wert, nämlich den des Weston-Elementes mit 1,0183 Volt und dem Ermittlungswert in Ohm; es bleibt also nur noch nach dem Ohmschen Gesetz die Stromstärke zu berechnen.

Ein Beispiel für die Messung eines Stromes:

Wir legen bei E eine Stromquelle an, deren Stromstärke gemessen werden soll; mit Hilfe des Kurbelwiderstandes sorgen wir dafür, daß das Galvanoskop stromlos wird. Ange-

nommen, wir lesen 1000 Ohm ab (Gesamtwiderstand 5000 Ohm), dann bekommen wir folgende Formel:
gesuchte Stromstärke in Ampere =

$$\frac{1{,}0183}{1000} = 0{,}0010183 \text{ Ampere}$$

Die elektromotorische Kraft der Stromquelle =
0,0010183 . 5000 = 5,0915 Volt.
(Hier müssen wir den Gesamtwiderstand berücksichtigen.)

Nach dem Prinzip der Kompensationsschaltung wurden von verschiedenen Firmen Apparate in den Handel gebracht, die ihre Aufgaben vollkommen lösen. Die Firma Otto Wolf, Berlin, hat einen Kompensationsapparat konstruiert, der es ermöglicht, genaueste Messungen über Stromstärke, Spannung und Widerstand durchzuführen, Der „Pehavi" der Firma Hartmann und Braun, Frankfurt, wurde von Jung zu Messungen an weißen Edelmetall-Legierungen benützt. Grube und Nann bedienten sich des Capillar-Elektrometers. Um aus den Meßergebnissen, die ja die Stromspannung erfassen, einen Begriff für die vorhandenen Stromstärken zu bekommen, können wir direkt mit dem Apparat von Wolf arbeiten oder nach dem Ohmschen Gesetz aus Spannung und Widerstand des Instrumentes den Wert in Ampere errechnen.

c) Meßergebnisse.

Die bisherigen Messungen wurden sowohl nach dem Prinzip der Arbeitsstrombestimmung als auch nach der Kompensationsmethode durchgeführt. Da man bei der heutigen erhöhten Verwendung der Palladium-Silber-Gold-Legierungen auch experimentell den Nachweis erbringen wollte, daß dieses Material in seinem elektrochemischen Verhalten keineswegs hinter dem 20karätigen, nicht stark kupferhaltigen Gold zurücksteht, bezogen sich die Messungen hauptsächlich auf die erwähnten Metalle. Gelegentlich wurde auch Wipla-Stahl in die Versuche einbezogen.

Die Arbeit von Grube und Nann, die sich mit den verschiedenen Alba-Legierungen, mit 20karätigem Gold und Wipla befaßt, gibt sehr instruktive Zahlen. Die Versuche wurden einmal mit luftgesättigtem Speichel, das andere Mal in 0,1%iger Milchsäure (luftgesättigt) durchgeführt.

	i. 1. Fall	i. 2. Fall
Für das Gold fanden d. Autoren:	0,055 V	0,508 V
Für Alba K (Ag-Pd-Au . . .:	0,136 V	0,525 V
Für Wipla-Stahl (Fe-Ni-Cr) .:	0,017 V	0,343 V

Man muß berücksichtigen, daß der p*H*-Wert der beiden Lösungen verschieden ist und daraus resultiert die Verschiedenheit der Spannungswerte bei gleichen Metallen.

Wertet man diese herausgegriffenen Ergebnisse aus, dann kann man daraus auch gleichzeitig das Potential der Metallkombinationen errechnen, was sich dann ergibt, wenn zwei Füllungen im Mund in Kontakt kommen; wir brauchen nur die Spannungsunterschiede zu subtrahieren und erhalten daraus das tatsächliche Potential.

Welche Spannungsdifferenz tritt z. B. zwischen Alba K und 20karätigem Gold auf? Auf eine Formel gebracht erhalten wir unter Berücksichtigung der Werte in 0,1 %iger Milchsäurelösung:

Alba K	=	0,525
20karätiges Gold	=	0,508
Differenz . . .	=	0,017

Eine Potentialdifferenz von 0,017 V ist praktisch gleich null zu setzen, d. h. man kann Alba K ohne jede Bedenken neben 20karätigem Gold verwenden. Anders verhält sich dagegen die Kombination Alba K-Wipla-Stahl:

Alba K	=	0,525
Wipla-Stahl	=	0,343
Differenz	=	0,182

Abbildung 2

Korrodierte Wipla-Prothese. (Die Korrosionsstelle ist in der Aufnahme als matte, dunklere Partie sichtbar.)

Die Berechnung zeigt, daß es nicht ratsam ist, Wipla-Stahl mit Gold oder mit einer der weißen Edelmetall-Legierungen zu kombinieren, da, wie die Spannungsreihe zeigt, die beiden Metalle weit auseinanderliegen.

Man muß allerdings hier folgendes einschalten: Hundt hat nachgewiesen, daß richtig verarbeiteter V2A-Stahl sich hinsichtlich seines Potentials ähnlich verhält wie eine Gold-Legierung. Wird dagegen die Kristallstruktur des Stahls durch eine falsche Warmbehandlung zerstört, kommt es zu Potentialdifferenzen und zu länger dauernden Stromfluß.

Jung hat seine Messungen ebenfalls an Alba, dann aber an Phöbusgold, Pallagold und Palliag durchgeführt. Er berücksichtigt zudem noch die Art der Bearbeitung des Metalls, indem er erst am langsam abgekühlten, dann am abgeschreckten Material Versuche macht. Die Resultate sind verschieden, was uns nicht überrascht, denn wir haben ja gesehen, daß das Potential vom Kristallgefüge bis zu einem gewissen Grad abhängig ist und andererseits die Warmbehandlung die Struktur beeinflußt.

Ein Beispiel aus den Messungen nach Jung:

Palliag B langsam abgekühlt 1,1 mV/11 Min.- 0
Palliag B abgeschreckt 1,0 mV/55 Min.- 0

Die Spannung ist gegen eine Feingold-Elektrode gemessen. Der Unterschied der beiden Potential-Werte ist sehr unbedeutend, dagegen sehen wir, daß beim langsam abgekühlten Metall der Ausschlag in 11 Minuten wieder auf den Nullpunkt zurückgesunken ist, das abgeschreckte Material aber 55 Minuten braucht, um denselben Stand zu erreichen, wobei dann auch Zersetzungserscheinungen auftreten dürften.

Da in der Zahnheilkunde das 18karätige Gold auch Verwendung findet, weil es, vorausgesetzt, daß der Gehalt an Kupfer nicht zu hoch ist, noch korrosionsbeständig ist, möchte ich hier den von Schoenbeck gefundenen Potentialwert anführen. Er bediente sich einer 0,9 %igen physiologischen Na. Cl.-Lösung als Elektrolyt und der n-Kalomel-Elektrode, deren Potential 0,250 V beträgt.

Der Wert hierfür ist:

18karätiges Gold — 0,449 V
18karätiges Lot — 0,449 V

Man sieht daraus, daß hier ein unedleres Potential vorliegt als etwa bei Alba K (0,525 V), trotzdem sind keinerlei Bedenken vorhanden, Ag-Pd-Au-Legierungen neben den üblichen Goldlegierungen mit wenig Kupfergehalt bei unseren Arbeiten zu kombinieren:

d) Eigene Messungen.

Da meines Erachtens die Ergebnisse dieser Messungen nicht allzu mathematisch ausgewertet werden dürfen, in der Form, daß man aus den erhaltenen Werten nun kurzerhand feststellt, daß in diesem oder jenem Fall keine Potentialdifferenz von schädigender Größe auftritt, andererseits aber, wie Schoenbeck auf dem 9. Deutschen Zahnärztetag ausführte, sogar bei Verarbeitung verschiedener weißer Edelmetall-Legierungen bei empfindlichen Patienten recht schwere Störungen vorkommen, habe ich mit meinen Versuchen nach dem Grund der individuell verschiedenen Größe dieser Störungen forschen wollen.

Folgende Fragen waren zu beantworten:

1) Wie groß sind die Potentialdifferenzen einer bestimmten Metallkombination im Munde einer größeren Zahl von Patienten gemessen?
2) In welcher Zeit sinkt die Spannung auf den Nullpunkt zurück?
3) Ist der p*H*-Wert des Speichels allein für extreme Spannungswerte verantwortlich zu machen, oder spielen auch andere Faktoren eine Rolle?

Zur Beantwortung dieser Fragen habe ich von rein experimentellen Messungen außerhalb des Mundes Abstand genommen und meine Versuchsanordnungen folgendermaßen aufgebaut:

Abbildung 4

Versuchsanordnung

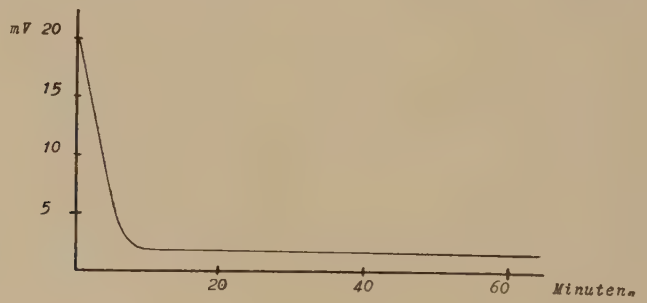
Die drei an Glasröhren befestigten Elektroden an das Galvanometer angeschlossen. Da der Meßbereich des Instrumentes nicht ausreichte, wurde ein Widerstand von bekannter Größe zwischengeschaltet.

Drei gleichgroße Elektroden, bestehend aus Feingold, Palliag und Reinaluminium, wurden an hakenförmigen, 5 mm starken Glasröhren befestigt und mit Zuleitungsdrähten versehen. Die wirksame Fläche der Elektroden betrug 5 mm^2, alles übrige war durch einen Lacküberzug abgedeckt (s. Abb. 4.) Gemessen wurde mit einem empfindlichen Millivoltmeter. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß einmal die Feingold-Elektrode in Kombination mit Aluminium, das andere Mal Feingold mit Palliag in den Mund des Patienten gebracht und der Ausschlag gemessen wurde. Dazu ist zu bemerken, daß der Abstand der Elektroden im Mund konstant sein muß. Um gegebenenfalls gleichzeitig durch den Patienten auf ein Brennen aufmerksam gemacht zu werden, brachte ich die Elektroden mit der gut mit Speichel bedeckten Zunge in Berührung. Um bezüglich der *pH* - Werte des Speichels einigermaßen konstante Verhältnisse zu schaffen, wählte ich für meine Messungen die Zeit zwischen 9 und 10 Uhr. Um die zweite Frage beantworten zu können, mußte der Ausschlag des

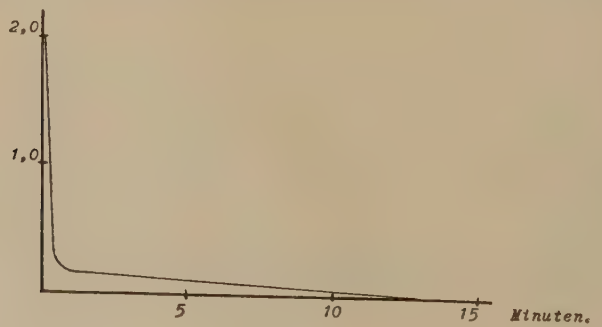
Meßinstruementes einige Zeit beobachtet werden. Da dies verständlicherweise bei Versuchen direkt am Patienten gewiße Schwierigkeiten mit sich bringt, wählte ich als Maximalzeit 20 Minuten. Wie aus den graphischen Darstellungen des Spannungsabfalles bei mehreren im Munde verwendeten Legierungen, die Hundt in seiner Arbeit bringt, hervorgeht, verläuft die Kurve nach anfänglich (bis etwa 10 Minuten) rapidem Sturz je nach Metallkombinaiton schnell oder langsam nach dem Nullpunkt. (Siehe Abbildung.) Je indifferenter die Kombination bezüglich ihrer Stellung in der Spannungsreihe ist, desto schneller ist der Nullpunkt erreicht. Bei der Kombination Feingold-Reinaluminium war zu erwarten, daß in der Zeit von 20 Minuten der Nullpunkt nicht erreicht werden konnte: Hundt nimmt an, daß bei einer Feingold-Amalgam-Kombination Monate dazu nötig sind; Aluminium ist im Vergleich zu Zinn aber noch unedler.

Abbildung 3

Graphische Darstellung des Spannungsabfalles bei Kombination B.



Graphische Darstellung des Spannungsabfalles bei Kombination A.



Die von mir an 50 Patienten durchgeführten Messungen sind in folgenden Tabellen zusammengestellt:

Tab. 1

Kombination A: Feingold—Aluminium.

Bei 13 Patienten 15,3 mV — 17,7 mV
Bei 32 Patienten 19,6 mV — 26,3 mV
Bei 3 Patienten 26,7 mV — 28,0 mV
Bei 2 Patienten 28,2 mV — 29,4 mV

Tab. 2

Kombination B: Feingold—Palliag.

Bei 1 Patienten 0,6 mV
Bei 22 Patienten 0,8 mV — 1,2 mV
Bei 17 Patienten 1,4 mV — 1,7 mV
Bei 7 Patienten 1,8 mV — 2,0 mV
Bei 3 Patienten 2,2 mV — 2,5 mV

Die Antwort auf die erste Frage wird durch die vorliegenden Tabellen gegeben. Die zweite Frage, nämlich die nach der Zeit, in der die Nullstellung des Instrumentes erreicht wurde, ist dahingehend zu beantworten, daß bei Kombination A dies bei k e i n e m Patienten nach 20 Minuten eintrat. In den Grenzen zwischen 9 und 7 mV konnte man vielmehr einen Stillstand bemerken, nachdem nach anfänglichem Absinken der Spannung ein Ansteigen und wieder ein Absinken festzustellen war. Bei einem Patienten war es mir möglich, während einer Zeit von 75 Minuten das Meßinstrument zu beobachten; der Wert von 19 mV wurde erreicht, 4,3 mV aber nicht unterschritten. Die Kombination B dagegen zeigte in allen Versuchen ein Absinken auf den Null-Wert in der Zwanzigminutenzeit; bei 26 Patientinnen schon bis zu 15 Minuten.

Zur Beantwortung der dritten Frage habe ich Vergleiche gezogen zwischen der Spannungsintensität der beiden Kombinationen bei demselben Patienten. Z. B. könnte man sich vorstellen, daß die Kombination A mit 15,3 mV der Kombination B mit 0,6 mV entspräche. In Wirklichkeit ist dies, wie die Messungen beweisen, nicht der Fall. Ich greife einen beliebigen Patienten heraus: Für Kombination A wurden 27,4 mV und für Kombination B 0,9 mV gemessen. Während also der Wert für die Feingold-Aluminium-Kombination verhältnismäßig hoch ist, liegt der für die zweite Kombination sehr niedrig. Man kann also jetzt schon sagen, daß hier der p_H-Wert des Speichels nicht mehr allein maßgebend sein kann, denn

für beide Versuche war nur eine Zeit von 30—40 Minuten und man kann nicht annehmen, daß der pH-Wert sich während dieser Zeit wesentlich verändert hat. Nur 2 Patienten wiesen Meßwerte auf, die verhältnismäßig gleichwertig waren. Der geringe Prozentsatz bestätigt das bezüglich des pH-Wertes Gesagte. Im Anschluß daran muß ich noch erwähnen, daß ich, ohne auf die einzelnen Spannungswerte einzugehen, bei meinen Messungen gefunden habe, daß einmal bei der einen, dann bei der anderen Kombination hohe Potentiale bei meist älteren Patienten mit schlechter Mundpflege auftraten; Gärungsvorgänge, durch Speisereste verursacht, führen zu er-

Abbildung 5

Aluminium-Prothesen.
(Basis und Zähne sind aus einem Stück gegossen.)

höhten Säurewerten des Speichels. Eine Patientin mit Ulcus ventriculi sprach auf Kombination B besonders stark an und zwar wurde Zungenprickeln verspürt; ein Maximalwert von 2,5 mV steht hiermit im engsten Zusammenhang, dagegen zeigte Kombination A einen mittleren Wert.

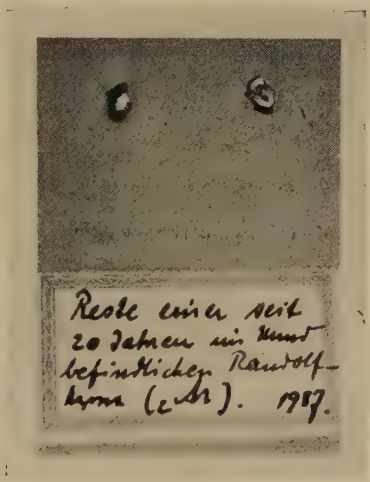
Die Frage nach dem Grund dieser Verschiedenheit ist nicht sicher zu beantworten. Obgleich pathologische Vorgänge im Körper zweifellos einen Einfluß auf die Größe der Poten-

tialdifferenz haben, wäre es falsch, sie ebenso wie den pH-Wert des Speichels, allein dafür verantwortlich zu machen, denn wie erklärt sich die Tatsache, daß es einmal diese, einmal die andere Kombination ist, die hohe Spannungswerte zeigt? Bei völlig gesunden Patienten, deren Speichel normalen pH-Wert aufweist, können extrem hohe Potentiale auftreten. Inwieweit hier die Speichelzusammensetzung, also die prozentuale Verteilung der Festsubstanzen, ebenso auch die Viscosität, eine Rolle spielen, das zu untersuchen, würde den Rahmen dieser Arbeit überschreiten.

Auch in diesem Falle möchte man, wie bei einer Ueberempfindlichkeit gewisser Personen gegen Jod, Antipyretika oder bestimmte Speisen, aber auch z. B. gegen Kautschukprothesen, von einer Idiosynkrasie sprechen.

Man kann die Wirkungen der elektrochemischen Vorgänge von Metallen im Mund in zwei Gruppen einordnen. Dabei ist beiden Gruppen die Ausrichtung nach der negativen Seite gemeinsam. Wir betrachten zunächst die Schädigung des Werkstückes selbst, dann die des Patienten.

Abbildung 6



Rest einer seit 20 Jahren im Mund befindlichen Randolf-Krone.($_2$M)

Unter die Faktoren, die das Anlaufen oder Verfärben eines im Mund verarbeiteten Metalles bedingen, ist mit an erster Stelle das Auftreten von Potentialdifferenzen zu rech-

nen, und dafür muß man entweder die mangelhafte Verarbeitung oder die ungeeignete Kombination verantwortlich machen. Wir sehen, daß von der Auswahl des entsprechenden Metalles bis zur letzten Politur des Werkstückes sehr gewissenhaft vorgegangen werden muß, um Mißerfolge zu vermeiden.

Es hat sich aber dennoch gezeigt, daß, vorausgesetzt wir bringen nicht gerade edle und unedle Metalle in leitende Verbindung, die auf auftretende Potentialwerte sowohl, wenn mir isoliert messen, als auch wenn wir unser Instrument an beide Metalle anschließen, in kurzer Zeit auf Null sinken. Praktisch kann also auf Grund des Potentials in diesen Fällen keine Verfärbung eintreten. Ich denke hier besonders an die weißen Edelmetall-Legierungen und an die Goldlegierungen von 18 Karat und darüber.

In neuester Zeit tritt das Aluminium, das im Kriege als Prothesenwerkstoff schon Verwendung gefunden hatte, wieder in Erscheinung und zwar ausschließlich als Reinaluminium.

Den Lötstellen ist besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Ihre Neigung zum Verfärben ist bekannt. In den Fällen, in denen mit Hilfe des Mikroskopes nachgewiesen werden konnte, daß Lot und Metall in ziemlich scharfer Grenze aneinander liegen, statt daß die Kristalle ineinandergewachsen sind, wurde gleichzeitig auch eine höhere Potentialdifferenz festgestellt.

Namentlich aber ist die Verbindung von Legierungen mit artfremden Loten zu vermeiden und auch mit solchen, die keine homogene Mischkristalle, sondern Eutektika bilden.

Betrachten wir zum Schluß noch die Schädigungen, die sich beim Patienten einstellen können. Metallvergiftungen, die durch direkte Aufnahme von kleinsten, abgeschliffenen Metallteilchen zustandekommen, sind hier nicht näher zu betrachten dagegen elektrochemische Zersetzungen der Metalle und die Aufnahme in den Magen-Darm-Traktus. Auch hier muß die Forderung gestellt werden, alles auszuschalten, was zur Korrision führen könnte. In früheren Jahren, als man Legierungen wie Messing und Bronze (Cu-Sn & Cu-Zn-Legierungen), auch Kupferamalgam verarbeitete (es wird leider heute auch noch vereinzelt benützt), traten verschiedentlich Vergiftungserscheinungen auf. Lichtwark beschreibt einen Fall von Schlaflosigkeit und Ohrensausen bei einem Patienten, der eine Krone auf einem Amalgamstumpf trug. Auch Hubmann berichtet von einem ähnlichen Fall bei einer Brücke. Lain hat 300 Fälle von Metallschädigungen auf Grund von Füllungen untersucht und in erster Linie Speichelflußvermehrung und Zungenbrennen festgestellt.

Inwieweit man hier nun die Prothese als alleinige Ursache anschuldigen kann, soll dahingestellt bleiben. Eine chronisch granulierende Periodontitis, die im Sinne einer Fokalinfektion wirkt, kann Krankheitsbilder, wie Lichtwark und Hubmann sie schildern, hervorrufen.

Abbildung 7

Unterkiefer-Prothese mit Zink-Basis.
(Irrtümlich wurde statt Zinn Zink verwendet; daraus erklärt sich die starke Korrosion.)

Im Gegensatz dazu sind uns aus der Literatur Fälle bekannt, bei denen Schädigungen des benachbarten Gewebes, also des Zahnfleisches, der Wangenschleimhaut und der Zunge auf das Vorhandensein von Potentialen zwischen verschiedenen Füllungen auftraten. Kranz z. B. führt als Ursache für die Leukoplakie neben anderen chronischen Reizen auch die Potentialdifferenz an. Auerbach gibt für einige Fälle von Gingivitiden und Stromatitiden dieselbe Ursache an. Nach Tholuck soll sogar eine Trigeminus-Neuralgie durch elektrische Reize zweier Füllungen entstanden sein.

Es ließen sich noch weitere Autoren anführen, die fast alle dieselben Symptome beschreiben. Die Tatsache, daß Metalle, die in der Spannungsreihe nicht weit auseinanderliegen, praktisch keine Potential besitzen, das schädigende Wirkung auf Patient und Werkstück ausüben könnte, wird dadurch noch unterstrichen, daß die meisten Autoren von unedlen Materialien in Kombination mit edlen berichten, die diese Schädigungen im Gefolge hatten, dennoch wird bei den Kontakterscheinungen von solchen berichtet. Die kommenden

Jahre werden den Beweis liefern können, daß die neuen Edelmetall-Legierungen keine Beanstandungen in der oben ausgeführten Richtung bringen; vielleicht werden sie sich auch dort durchsetzen, wo man sie heute noch zu Unrecht über die Schulter ansieht und die Goldlegierungen höher einschätzt. Wipla-Stahl, der ja durch eine falsche Warmbehandlung in die Reihe der unedlen Metalle absinken kann, ist dort mit Erfolg zu verwenden, wo andere Metallfüllungen mit höherem Potential nicht vorhanden sind. Amalgam sollte der Gußfüllung weichen, zwar wird es sich nicht in allen Fällen durchführen lassen, jedenfalls ist es in Form des Cu-Amalgams unter allen Umständen abzulehnen, Edelmetall-Legierungen neben dem Amalgam zu verwenden, man wird im gegebenen Fall Zementfüllungen legen oder das Amalgam entfernen, um Potentialdifferenzen zu vermeiden.

Unsere vornehmste Aufgabe bleibt es, den Patienten zu beraten und bei der Ausführung der Arbeiten die Faktoren im Auge zu behalten, die ein Zustandekommen von elektrischen Erscheinungen begünstigen und mit ihnen eine Reihe von recht unliebsamen Folgen.

Literatur:

Auerbach: „Zahnärztl. Rundschau". 1931.

Bethe, A.: Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, Bd. III. S. 824.

Eggert, J., Lehrbuch der physikalischen Chemie. 1937.

Falck, K.: Einführung in die Werkstoffkunde für Zahnärzte. 1937.

— Wissenswertes über Palladium-Silber-Gold-Legierungen für den Verarbeiter dieser Werkstoffe in der Zahnheilkunde. 1938.

Förster, F.: Elektrochemie wässriger Lösungen. 1922.

Goetzel, „Zahnärztl. Rundschau". 1931.

Grube u. Nann, Ueber das elektrochemische Verhalten der Alba-Legierungen. 1938.

Hundt, H.: Die bei Kombination von „Alba P" Legierung mit Amalgam, Feingold, V$_2$A Stahl in verschiedenen Elektrolyten auftretenden Potentialdifferenzen. Dissertation, Berlin, 1938.

Imbusch, Nichtrostender Stahl und Nickel-Chrom-Legierungen (Weißmetalle), ein Vergleich. „Zahnärztl. Rundschau". 1937. S. 1576.

Jung, Beitrag zur Kenntnis der weißen Edelmetall-Legierungen. Dissertation, Berlin, 1937.
Kobligk, Potentialdifferenzen, Korrosion und Verfärbungen an Lötstellen der Palladium-Silber-Legierungen, Dissertation, Berlin, 1937.
Kranz, P. P., Klinische Zahnheilkunde und ihre Grenzgebiete. 1934.
Lain, E. S., Archiv of Dermat. a. Syph. 1932.
Michaelis, L., Die Wasserstoffionenkonzentration. Bln. 1932.
Mislowitzer, E., Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. 1928.
Pohle, E. u. Strebinger, E., Ueber die Wasserstoffionenkonzentration der menschlichen Mundflüssigkeit. „Dtsch. Monatsschr. für Zahnheilk." Bd. 40, S. 306, 1922.
Schafmeister u. Gotta, „Zahnärztl. Rundschau". 1932.
Schoenbeck, F., Kurzer Leitfaden der zahnärztl. Metallkunde. 1931.
— Aus einer Rede anläßlich des 9. Deutschen Zahnärztetages. „Zahnärztl. Mittlg." 1938.
Tammann u. Dahl, „Zeitschr. für anorg. Chemie". 1925.
Weyland, H., Ueber die Beziehungen des inneren Aufbaues von Legierungen zu ihrem Verhalten gegen Elektrolyte. „Deutsche Monatsschr. für Zahnheilkde." 1919. S. 177.

Am Schluß dieser Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Falck für die freundliche Ueberlassung des Themas und Herrn Dr. Strack für seine Anregungen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich bin am 1. September 1912 als Sohn von Ernst Klein und Magdalena geb. Welter in Merzig/Saar geboren. Zuerst besuchte ich die Volksschule zu Merzig. Ostern 1925 trat ich in das Reform-Gymnasium Merzig ein und legte am 17. März 1934 meine Reifeprüfung ab. Hierauf widmete ich mich dem Studium der Zahnheilkunde an der Universität München. Im Sommer 1936 bestand ich an derselben Universität mein Physikum und legte im Herbst 1938 das Staatsexamen ab. Am 3. November 1938 erhielt ich meine Approbation als Zahnarzt.

Franz Klein.